UEBER DIE EINWIRKUNG

VON

OXALSÄURE AUF RESORCIN

IN HÖHERER TEMPERATUR.

Inaugural-Dissertation

zur

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

vorgelegt der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

der

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

von

BORIS MONBLIT

AUS ODESSA IN RUSSLAND.

ACAD. LUGD. BAT BIBL.

FREIBURG I. B.

Universitäts-Buchdruckerei von Chr. Lehmann.

1880.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0071

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

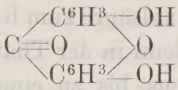
vom

Verfasser.

Einleitung.

Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin bei höheren Temperaturen wurde bereits im Jahre 1877 von Herrn Professor Claus und Dr. Andreae im hiesigen Universitätslaboratorium gearbeitet.

Das damals durch deren Behandlungsweise gewonnene Product führte auf Grund der ausgeführten Analysen zu der Annahme, dass man es hier mit einem Diresorcinketon von folgender Zusammensetzung und Structur zu thun habe:



Aus der procentischen Zusammensetzung, wie sie sich aus den verschiedenen von Herrn Andreae ausgeführten Analysen ableitet, ersah Herr Professor Claus später die Möglichkeit zur Annahme der Formel $C^{19}H^{14}O^6$ statt der zuerst aufgestellten $C^{13}H^8O^4$. Denn die zweite Formel $C^{13}H^8O^4$ verlangt die procentische Zusammensetzung von:

C = 68,4%
H = 3,5%,

während die erstere Formel $C^{19}H^{14}O^6$

C = 67,4%
H = 4,1%

verlangt und Herr Andreae

C = 67,5%
H = 5,7%

gefunden, also der zweiten Formel sich bedeutend besser anpassende Zahlen erhalten hatte.

Um in dieser Hinsicht weitere Aufklärung anzubahnen und überhaupt die noch so wenig untersuchte, interessante Verbindung eingehender zu studiren, veranlasste mich Herr Prof. Claus im Frühjahr 1879, die früheren Versuche wieder aufzunehmen.

Meine ersten Versuche waren selbstverständlich darauf gerichtet, für die von Herrn Andreae hervorgehobenen Schwierigkeiten der Darstellung der Substanz in grösseren Mengen möglichst Abhülfe zu schaffen. Da man aber als das Allerwahrscheinlichste die Vermuthung hegen musste, dass die Ursache der so leicht erfolgenden Explosionen der Röhren wesentlich in der grossen Menge der angewandten Oxalsäure zu suchen sein möchte, so stellte ich zunächst mehrere Versuche an, in denen ich das Verhältniss der Oxalsäure zum Resorcin immer verminderte. Dabei bin ich denn in der That zu dem gewünschten Resultate — wenigstens bis zu einem gewissen Grade — gelangt.

Denn nach mehreren, mit den verschiedensten Verhältnissen angestellten, Versuchen fand ich, dass man statt des von Herrn Andreae angenommenen Verhältnisses von 2 Mol. Oxalsäure zu 1 Mol. Resorcin am besten nur 1 Mol. Oxalsäure auf 1 Mol. Resorcin zur Einwirkung bringt. Hierbei leidet weder die Grösse der Ausbeute noch die Reinheit des entstehenden Produkts, und die Explosionen reduciren sich, bei vorsichtiger Leitung der Temperatur, auf den vierten Theil. Noch bemerken möchte ich, dass sogar bei dem Verhältniss von ½ Mol. Oxalsäure zu 1 Mol. Resorcin dasselbe Product erhalten

werden kann, es ergibt sich dann aber ein grosses Manco in der Ausbeute.

Was das Rohmaterial anbetrifft, so bezog ich Resorcin aus der badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Mannheim a/R. Dasselbe wurde zunächst sublimirt und dann immer erst kurz vor dem weiteren Gebrauch mit der frisch entwässerten Oxalsäure innig gemischt.

Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, hatte ich für einen günstigen Verlauf der Reaction das Verhältniss gleicher Molecüle Oxalsäure und Resorcin als am vortheilhaftesten gefunden.

Bezüglich der Temperatur machte ich gleichzeitig die Beobachtung, dass zur Erzielung einer vollkommenen Umsetzung, wie schon von Herrn Andreae gefunden ist, das Erhitzen der Röhren bis auf 200° C. entschieden nöthig ist, dass jedoch ein längeres Verweilen bei dieser Temperatur, durch welches eben leicht die Explosionen hervorgerufen werden, durchaus nicht erfordert wird.

Dem gegenüber scheint es aber, dass die Temperatur nicht schnell auf die angegebene Höhe von 200° C. getrieben werden darf, sondern nur langsam zu steigern ist, damit die Umsetzung Zeit hat, schon bei niederer Temperatur allmälig zu erfolgen, so dass die erwünschte Temperatur von 200° C. nicht eher als nach Verlauf von 3—4 Stunden erreicht wird.

Treibt man die Temperatur schneller als in 3—4 Stunden auf den angegebenen Grad, so erzielt man ein dunkleres, mehr schmieriges Product, welches nur wenig Ausbeute gibt.

Das unter diesen Umständen in den Röhren gebildete Product stellt, wenn die Reaction gelungen ist, ein dunkelrothes Harz von syrupartiger Consistenz dar; man

spült es mit dem mehrfachen Volumen Alcohol, in welchem es sich vollständig auflöst, aus den Röhren aus und giesst die Lösung langsam in eine grössere Menge mit etwas Salzsäure angesäuerten Wassers. Dadurch wird ein schön fleischrother Niederschlag abgeschieden, der um so reiner in Pulverform zu Boden fällt, je langsamer das in Alcohol gelöste Harz in das salzsäurehaltige Wasser gegossen wird und je besser man während des Eintragens umrührt. Der Zusatz von Salzsäure ist nöthig, um das aus dem Material der Röhren aufgenommene Alcali zu neutralisiren, da sonst keine gute Fällung hervorgerufen werden kann.

Nach mehreren Versuchen fand ich betreffs der Anwendung des salzsäurehaltigen Wassers, dass eine je grössere Menge man nimmt, der Niederschlag desto reiner und heller ausfällt, insofern die harzige Schmiere von grösseren Wassermengen aufgenommen wird: Es resultirt dann beim Eindampfen der wässerigen Flüssigkeiten das schmierige Product wieder.

Das die Schmiere enthaltende salzsaure Filtrat, welches noch eine schwache Fluorescenz zeigt, gibt bei Zusatz von Ammoniak folgende Erscheinungen:

Auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniak tritt sofort eine tiefblaue Färbung ein, die schnell in Violett, dann in Roth übergeht und auf Zusatz von mehr Ammoniak erscheint wieder die vorhergehende Fluorescenz.

Setzt man jedoch jetzt tropfenweise Wasser zu, so wiederholen sich dieselben Farbenwechsel und schliesslich tritt wieder die Fluorescenz ein, setzt man aber viel Wasser zu, so tritt momentan eine dunkle Färbung ein, die aber bald verschwindet und an deren Stelle die Fluorescenz auftritt.

Der so in schöner Pulverform abgeschiedene Niederschlag lässt sich auf dem Filter sehr leicht mit wenig Wasser auswaschen und zerfällt nach dem Trocknen beim

Zerreiben zu einem zarten fleischrothen Pulver, das im allgemeinen die früher beschriebenen Eigenschaften besitzt.

Um die Substanz in einen für die Elementar-Analyse geeigneten Zustand zu bringen, wird sie am besten noch einmal in Alcohol gelöst und dann von neuem mit salzsäurehaltigem (kalten) Wasser gefällt. Da sie in dieser Form sich ausserordentlich hygroscopisch zeigt, so müssen beim Trocknen wie beim Wägen besondere Vorsichtsmassregeln in Anwendung gebracht werden. Um auch die geringste hygroscopische Anziehung von Wasser zu vermeiden, brachte ich das zur Verbrennung bestimmte Material in ein Porcellanschiffchen und dieses in ein mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel versehenes Präparatengläschen.

Auf diese Weise gelang es mir, die Substanz in vollkommen trockenem Zustande zur Verbrennung zu bringen. Zur Erreichung eines constant bleibenden Gewichtes ist die Temperatur von 120° C. erforderlich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3078 Gr. Substanz gaben:

0,768 Gr. CO^2 = 0,209 Gr. C. = 67,9% C.

und 0,1094 Gr. H^2O = 0,0122 Gr. H = 3,963 % H.

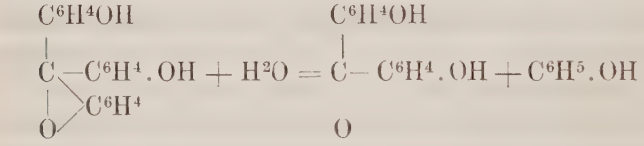
Diese Zahlen differiren von der berechneten Formel $C^{19}H^{14}O^6$ sehr wenig, und bei der Wahrscheinlichkeit, die es hat, dass durch das scharfe Trocknen spurenweise Anhydrisirung eingetreten ist und da durch das kleine Minus im Wasserstoffgehalt seine Erklärung findet, musste diese Analyse um so mehr als genügend erscheinen, als die neuere Untersuchung über die Zusammensetzung und Constitution des Aurins auch von theoretischer Seite aus dieser Formel für unsere neue Verbindung die grösste Wahrscheinlichkeit verleihet.

Ich zog es daher vor, von weiteren Analysen, die ja doch schliesslich kaum ein präciseres Resultat versprechen konnten, abzustehen und mein Material lieber dazu zu

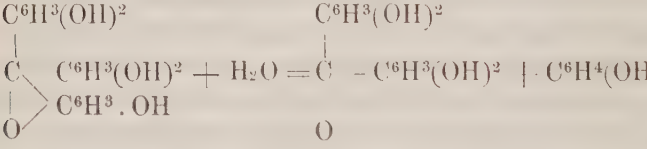
verwenden, die Analogie unserer Verbindung mit dem Aurin durch analoge Umsetzungen nachzuweisen. Als besonders passend hierzu musste zunächst das characteristische Verhalten des Aurins beim Erhitzen, einerseits mit Wasser, andererseits mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren erscheinen. Und diesen Reactionen habe ich denn auch zunächst die neue Substanz unterworfen.

Einwirkung von Wasser.

Bekanntlich zerfällt das Aurin beim Erhitzen mit Wasser in Dioxybenzophenon und Phenol nach folgender Gleichung:



Es wäre also zu erwarten, dass die Verbindung $C^{19}H^{14}O^6$, wenn ihr die analoge Structur, wie die folgende Formel ausdrückt, wirklich zukommt, im gleichen Sinne in Tetraoxybenzophenon und Resorcin zerfallen müsste nach folgender Gleichung:



Das heisst das H^2O würde einfach in der Weise wirken, dass es sich zu dem Rest (C^6H^3OH) hinzuaddirt, damit Resorcin regenerirend, während nun der übrige Rest unter Eintritt der doppelten Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom sich zum Molecül des Tetraoxydiphenylketons schliesst. Zur Ausführung des Versuchs habe ich einfach gewogene Mengen der reinen Substanz mit dem 3—4fachen Volumen Wasser in Röhren eingeschmolzen und diese im Explosions-

ofen zunächst auf etwa 200° C. erhitzt, ohne dass bei dieser Temperatur jedoch eine wahrnehmbare Veränderung eingetreten wäre. Auch durch Steigern der Temperatur bis auf 250° C. bemerkte ich immer noch keine wesentliche Veränderung, während nach Caro und Gräbe das Aurin, wie oben erwähnt, sich schon zwischen 200 — 250° C. zersetzt hat.[1])

Bei noch höherer Temperatur, wie 270° C. traten regelmässig nur Explosionen ein. Obwohl ich vorsichtshalber die Röhren mit Drahtnetzen umhüllte, damit ich die Splitter sammeln und einer weitern Untersuchung unterwerfen könnte, war jedoch damit nichts gewonnen, denn die angestellten Versuche, aus den Splittern etwas herauszubekommen, waren vergebens, wie folgende Beschreibung zeigen wird.

Ich brachte dieselben in eine weite Röhre, die unten verjüngt war, verband diese nach unten mit einem Alcohol enthaltenden Kolben und nach oben mit einem Rückflusskühler und liess dies mehrere Tage lang auf dem Wasserbade stehen. Hierbei fand jedoch nur eine theilweise Lösung der, den Splittern anhaftenden Substanz statt, die, gelb gefärbt, eine schwache Fluorescenz zeigte: eine weitere Veränderung aber war nicht zu bemerken.

Die an den grösseren Scherben anhaftende Substanz sah weiss aus; sie liess sich schwer von dem Glase entfernen und veränderte sich beim Kochen mit Alcohol wie mit Säuren fast gar nicht. Ich musste leider den Versuch aufgeben, da es nicht möglich war, die Röhren unbeschädigt aus dem Schiessofen herauszubringen.

---

[1]) Berl. Ber. XI., 1348.

Einwirkung von alcoholischem Ammoniak.

Nicht glücklicher als mit den oben beschriebenen Wasserversuchen war ich vorderhand eigentlich auch bei der zweiten Reaction.

Nach den neuesten Untersuchungen von E. und O. Fischer, namentlich von H. Caro und C. Gräbe[1]) und besonders von Dale und Schorlemmer[2]) ist die Beziehung zwischen Aurin und Rosanilin — wonach das letztere statt der zwei Hydroxylgruppen des ersteren zwei Amidreste und statt des anhydrischen Sauerstoffatom's eine Imidgruppe enthält — wohl als direct bewiesen zu betrachten, insofern es Dale und Schorlemmer[3]) gelungen ist, durch alcoholisches Ammoniak das Rosanilin in der That aus dem Aurin zu erhalten. Ich dachte also, auch mit unserem neuen Körper dieselbe Reaction bei der Einwirkung von alcoholischem Ammoniak zu erhalten. Den Versuch führte ich in folgender Weise aus:

Die Substanz wurde mit einem Ueberschuss von alcoholischem Ammoniak in eine Röhre eingeschmolzen und zuerst im Schiessofen bis auf 150° C. erhitzt. Bei dieser Temperatur erlitt der Körper jedoch kaum wahrnehmbare Veränderung. Bei 180° C. bekam ich einen dunkelbraunen Körper, der in Alcohol wenig löslich und in Ammoniak absolut unlöslich ist. Bei 200° C. entstand eine Verbindung, die glänzende grüne Krusten bildete und ebenfalls in Ammoniak ganz unlöslich ist. Auch dieser Versuch gab nicht das gewünschte Resultat. Ich liess desshalb auch bald davon ab und ging zu einem andern Versuche über, durch welchen ich schneller und zu einem viel sichern Resultat gelangen zu können glaubte, nämlich zu der Reduction mit Zinkstaub auf trockenem Wege.

[1]) Berl. Ber. XI. 1116.
[2]) Ebendaselbst X, 1016 und Liebig's. Ann. 166.

Reduction mit Zinkstaub auf trockenem Wege.

Obwohl der Versuch, schon früher von Claus und Andreae angestellt, negativen Erfolg gehabt hatte, so liess ich mich dennoch, bei der Wichtigkeit für die ganze Frage, nicht abschrecken und fand es, nach manigfachen Probeversuchen, am besten, in folgender Weise zu operiren:

Ich brachte die mit Zinkstaub gemischte Substanz (nach längerem Trocknen im Exsiccator) in eine auf einer Seite zugeschmolzene Verbrennungsröhre und erhitzte letztere im Verbrennungsofen von hinten nach vorne, erst gelinde, bis das hygroscopische Wasser beseitigt war und steigerte allmälig die Temperatur bis zur Rothgluth. Hierbei bemerkte ich erst eine Entwicklung von schwarzen dicken Dämpfen von brenzlichem Geruch, die keineswegs verdichtet werden konnten. Darauf folgten grauweisse Dämpfe, die sich im kälteren Theil der Röhre zu einem dicken gelbgefärbten Oel verdichteten und deutlich den Geruch nach Benzol und Phenol erkennen liessen. Nach beendigter Destillation wurde das, eine verhältnissmässig sehr geringe Menge repräsentirende Oel, mit Alcohol aufgenommen und diese Lösung nach dem Abfiltriren zum Verdunsten des Alcohols in einen luftverdünnten Raum gebracht. Nach mehreren Tagen hatten sich allmälig Spuren von kleinen weissen Kry-

ställchen an den Wandungen angesetzt, allein die Hauptsache hatte sich jedenfalls verflüchtigt.

Nachdem ich viele Versuche auf diese Weise ausgeführt hatte und zwar immer mit demselben ungünstigen Resultat und auch regelmässig die schwarzen brenzlich riechenden Dämpfe beim stärkeren Erhitzen aufstiegen, so lag die Vermuthung nahe, dass die Substanz beim starken Erhitzen vielleicht eine Zersetzung noch vor der Einwirkung des Zinkstaubs erleidet. Um dem Uebel abzuhelfen, führte ich einen andern Versuch in folgender Weise aus:

Ich erhitzte die beschickte Röhre ganz schwach auf ein Mal ihrer ganzen Länge nach, entfernte erst auf diese Weise das hygroscopische Wasser langsam und vollständig und führte nun die eigentliche Destillation bei ein wenig höher gesteigerter Temperatur aus.

Nach dieser Zeit bemerkte man allmälig eine Entwicklung von weissen, gelblich gefärbten Dämpfen, die sich am vorderen kälteren Theil der Röhre zu einem schwach gelb gefärbten Oele verdichteten. Die schwarzen Dämpfe waren nicht mehr wahrzunehmen.

Diese Entwickelung, immer bei derselben schwachen Temperatur, dauerte ungefähr $1^1/_2$—2 Stunden, darauf erfolgte Entwicklung von anderen rein weissen Dämpfen, die sich dicht neben Zinkstaub vor dem Oele schon verdichteten und nach kürzerer Zeit verwandelte sich das letztere Product nach und nach, während der weiteren Destillation, in schöne wasserklare Krystalle, die sich mehr und mehr in der Röhre ansammelten. Diese Krystalle, deren Menge jedoch auch sehr gering war, zeigten nach dem Abpressen und Trocknen einen Schmelzpunkt von 100° C.

Ich habe denselben Versuch noch einige Mal und zwar mit verhältnissmässig viel Substanz, unter Anwendung aller möglichen Vorsichtsmassregeln, wiederholt,

aber eine zur Analyse genügende Menge des festen Products zu erhalten, ist mir leider bis jetzt noch nicht gelungen. Und es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass überhaupt von einem kohlenstoffreicheren, festen Kohlenwasserstoff, der etwa den ganzen Kohlenstoffgehalt aus dem Molecül unserer Verbindung repräsentirte, nur Spuren entstehen, und dass der Hauptsache nach ein Zerfall in Derivate des einfachen Benzolkernes stattfindet, was sich schon aus dem characteristischen Geruch erkennen lässt.

Inzwischen war ich durch andere Reactionen — nämlich besonders durch das Studium der gebromten Derivate und der Schmelze mit Kali — zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Zusammensetzung unserer Verbindung einer Formel mit 19 Atomen Kohlenstoff im Molecül entschieden nicht entsprechen kann, dass vielmehr, wenn man für das Zustandekommen der letzteren 3 Molecüle Resorcin anzunehmen hat, mindestens 20 Kohlenstoffatome in unserer Formel enthalten sein müssen, da das Vorhandensein eines ganzen, noch beide zusammenhängende Kohlenstoffatome enthaltenden Oxalsäurerestes nicht in Zweifel gezogen werden kann. —

Bromderivate.

Schon Herr Prof. Claus und Andreae[1]) hatten aus der, von ihnen damals Resorcinketon genannten, Verbindung Bromderivate dargestellt, allein dieselben waren dabei zu keinem entscheidenden Resultat gelangt, insofern die bei den Brombestimmungen gefundenen Zahlen von 53,42%, 53,70% bis 47% Br. schwanken und ebensowenig, wie der gefundene Kohlenstoffgehalt von 30%, auf ein einheitliches Derivat, das sich von der Formel $C_{13}H_8O_4$ oder einer ähnlichen Zusammensetzung ableiten lässt, zurückzuführen sind.

Auf Grund der von Herrn Prof. Claus und Dr. Andreae gemachten Erfahrungen wählte auch ich für die Bromürung als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff, und brachte zu einer gewogenen Menge der reinen Substanz nach dem Suspendiren derselben in Schwefelkohlenstoff nach und nach die, für das vierfache Bromid berechnete, Menge Brom (8 Atome) hinzu.

Das Gemenge wurde unter dem Rückflusskühler mehrere Stunden erhitzt, so lange, bis die Reaction beendigt schien, d. h. bis keine Entwickelung von Bromwasserstoff mehr bemerkbar war. Der Inhalt des Gefässes wurde dann in eine flache Schale gegossen und das Verflüchtigen des Schwefelkohlenstoffs durch gelindes Erwärmen beschleunigt. Der Rückstand stellt ein rothes

[1]) Berl. Ber. 1877, 1305 (Jahresber. 1877, 561).

Pulver dar, welches äusserlich der ursprünglichen Substanz sehr ähnlich sieht und sich im Wesentlichen auch wie diese verhält: Durch wiederholtes Lösen in Alcohol und Fällen mit Wasser lässt es sich reinigen.[1]) Bemerkenswerth ist bei diesem bromürten Product die Eigenschaft, auch in neutraler alkoholischer Lösung zu fluoresciren, während die Muttersubstanz nur in alkalischen Lösungen die fluorescirende Eigenschaft besitzt.

Die Brombestimmungen meines Präparats lieferten folgende Resultate:

I) 0,332 Gr. Bromid gaben (massanalytisch) 0,147 Gr. Br. = 44,28% Br.

II) 0,531 Gr. Bromid gaben (gewichtsanal.) 0,548 Gr. AgBr. = 44,72% Br.

Diese Zahlen stimmen mit den früheren von Herrn Professor Claus und Andreae angegebenen Analysen — bei denen 53,4—53,7 und für ein anderes Präparat 47,7% Br. gefunden waren — nicht überein: Das wird seine einfache Erklärung — wie sie ja auch schon von Prof. Claus für die obengenannten Differenzen abgeleitet wurde — darin finden, dass auf diesem Wege der Bromürung eben nicht leicht ein einheitliches Product, sondern ein Gemisch erhalten wird, welches unter der höchsten Bromürungsstufe steht. Es würde sich ja allerdings für die von mir erhaltenen Zahlen mit Zugrundelegung von 19 Kohlenstoffatomen für das Molecül eine Formel ableiten lassen, wie z. B. $C_{19}H_7Br_3O_4$, für welche sich gerade 44,52% Br. berechnen; allein diese Formel schien mir zu unsicher im Verhältniss zu den gefundenen Zahlen, und ich zog es daher vor, noch andere Bromürungsversuche vorzunehmen.

[1]) Beste Reinigungsmethode.

Ich versuchte also die Bromverbindung noch einmal in etwas anderer Weise herzustellen, indem ich einen viel grösseren Ueberschuss von Brom zur Einwirkung brachte: Auch liess ich die Einwirkung des Brom's viel länger andauern und bekam in der That ein viel eleganteres Product als das erste Mal, insofern gleich bei der erstmaligen Fällung mit Alkohol ein so reines Präparat ausgeschieden wurde, dass ich es ohne Weiteres verwenden zu dürfen glaubte; denn schon dem äusseren Ansehen nach liess sich vermuthen, dass man hier wohl ein einheitliches Product vor sich hätte. Allein die Analysen bestätigten das nicht, sondern lieferten Zahlen, die für die genannte Formel nicht viel Zusagendes bieten.

Es lag also die Vermuthung vor, dass der Körper vielleicht noch Constitutionswasser enthalten könnte, welches erst bei höherer Temperatur ausgetrieben werden kann.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung stellte es sich heraus, dass der Körper bis auf 229° C. erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden, und dass erst bei weiterm Steigern der Temperatur bis auf 230° C. Zersetzung unter Verkohlung eintritt. Die Thatsache führte mich zu folgendem Versuch bezüglich des Trocknens: Erst trocknete ich wie gewöhnlich bei 120° C. und bestimmte das Gewicht, welches zunächst 5,2509 Gr. ergab; Dann steigerte ich die Temperatur auf 10° C. höher und wog wieder. Es zeigte sich hierbei ein Gewichtsverlust. Jetzt versuchte ich die Temperatur von 10 zu 10° C. zu steigern und bemerkte eine fortwährende Gewichts-

abnahme. Das Gewicht blieb constant erst von 188—190° C. ab.

Die Abnahme des Gewichts verlief wie folgt:

bei 120° C.	5,2509	Gr.
130° C.	5,2467	„
140° C.	5,2461	„
150° C.	5,2446	„
160° C.	5,2412	„
170° C.	5,2400	„
180° C.	5,2389	„
185° C.	5,2388	„
188° C.	5,23878	„
190° C.	5,23878	„

Der auf diese Weise getrocknete Bromkörper lieferte bei der Brombestimmung, wie bei der Elementaranalyse, folgende Resultate:

I. 0,2703 Grm. Subst. gaben:
0,3211 Grm. CO_2 = 0,0876 Grm. C = 32,39% C.

II. 0,4566 Grm. Subst. gaben:
0,5499 Grm. CO_2 = 0,14994 Gr. C = 32,84% C.

III. 0,4782 Grm. Subst. gaben:
0,5706 Grm. CO_2 = 0,15562 Grm. C = 32,89% C.

Ferner gaben:

I. 0,3204 Grm. bei der Brombestimmung 53,01% Br. u.

II. 0,3219 Gr., 53,54% Br.

Dem gegenüber berechnet sich für die Formel des fünffach gebromten Resorcinoxaleïns = $C_{20}H_9Br_5O_6$:

berechnet	gefunden
32,22% C.	32,39% C.
	32,84 „
	32,89 „
53,68% Br.	53,01% Br.
	53,54% „

während von Prof. Claus und Andreae

53,42% und
53,70% Br.

gefunden worden war.

Nach diesen Analysen stellt sich der Kohlenstoffgehalt gegenüber dem Bromgehalt so genau in das Verhältniss von 4:1, dass damit die Formel mit 20 Kohlenstoffatomen grosse Wahrscheinlichkeit erhält. Wie weiter unten gezeigt wird, lassen sich in der That zwei Kohlenstoffatome leicht in der Form von Oxalsäure abspalten, so dass wohl kaum ein Zweifel daran bestehen kann, dass durch Umsetzung von 3 Mol. Resorcin und 1 Mol. Oxalsäure die Bildung des neuen Körpers vor sich geht. — Die Benennung desselben als Triresorcinoxaleïn dürfte demnach wohl ihre volle Berechtigung haben.

Reduction mit Zinkstaub auf nassem Wege.

Ferner war also noch in Analogie mit der Baeyerschen Reaction des Fluoresceins eine Reduction mit Zinkstaub auf nassem Wege auszuführen.

Versetzt man die alkalische Lösung der ursprünglichen Substanz mit einem Ueberschuss von Zinkstaub und kocht das Gemisch eine Zeit lang, so entfärbt sich die Lösung vollkommen und gibt dann auf Zusatz von Säuren eine anfangs weisse Fällung, die sich an der Luft sofort wieder färbt und allmälig die ursprüngliche Farbe wieder annimmt: Eigenschaften, die ganz auf eine Leukoverbindung hindeuten.

Kali-Schmelze.

Da das Triresorcin-Oxaleïn die grösste Aehnlichkeit mit dem von Baeyer aus Phtalsäure und Resorcin erhaltenen Fluoresceïn zeigt, so lag der Gedanke nahe, dass eine Schmelze mit Kali, analog dem Baeyerschen Versuch, wohl auch ähnliche Resultate, wie beim Fluoresceïn geben dürfte. Auch hier wie dort müssten 2 Molecüle Resorcin nach einander abgespalten werden und der Rest, unter Entwicklung von Kohlensäure, auch hier in Benzoesäure übergeführt werden.

Um den Prozess bei der Kalischmelze genauer beobachten zu können, führte ich dieselbe in kleineren Portionen aus und zwar in folgender Weise:

Je 8 Grm. Aetzkali wurden mit 2 Grm. (also dem vierten Theil) Wasser versetzt und in einem Silbertigel bis zum Schmelzen des Kali's erhitzt, darauf wurden nach und nach in kleineren Portionen 3 Grm. Substanz hineingebracht und jedes Mal so lange umgerührt, bis Alles zu einer gleichmässigen Schmelze gelöst war. Anfangs entsteht immer eine violette Färbung, die allmählig in Schwarz, dann in Grün und zuletzt in Gelb übergeht. Sobald die gelbe Farbe der Schmelze eingetreten ist, zeigt dieselbe nach dem Auflösen in Wasser keine Fluorescenz mehr: Ein Zeichen, dass die Zersetzung vollständig vor sich gegangen ist.

Die gelbe Schmelze wurde in wenig Wasser gelöst und diese Lösung nach dem Filtriren mit Schwefelsäure

bis zur sauren Reaction eingesäuert, abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb aus dieser Lösung ein krystallinischer Rückstand, der mit wenig Wasser aufgenommen und mit Aetzbaryt übersättigt wurde: Nach dem Entfernen des nicht an Säure gebundenen Baryt's durch Kohlensäure, wurde zur Trennung des Resorcin's mit Aether von Neuem ausgeschüttelt.

Beim Eindampfen des aetherischen Auszug's krystallisirte das Resorcin aus; die wässerige Lösung, in welcher also die beim Schmelzen mit Kali gebildeten Säuren als Barytsalze enthalten sein mussten, wurde mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether extrahirt, letzterer abgedampft und der Rückstand zur Krystallisation gebracht. Nach längerem Umkrystallisiren und wiederholtem Auskochen mit Wasser gelang es mir wirklich, Krystalle von Benzoësäure zu erhalten, leider aber in so geringer Menge, dass sie nur zur Schmelzpunktsbestimmung genügte.

Ich führte ferner, um zu prüfen, ob beim Schmelzen mit Kali etwa Oxalsäure regenerirt werde, zunächst noch einen zweiten Versuch in der Weise aus, dass ich die Kalischmelze nach dem Eintreten der gelben Farbe direct in Essigsäure löste, und mit Chlorcalcium versetzte. In der That, es entsteht hierbei sofort ein starker weisser Niederschlag, der sich in Salzsäure leicht löst und aus dieser Lösung auf Zusatz von essigsaurem Ammoniak wieder ausfällt — die Rückbildung der Oxalsäure in der Schmelze habe ich dann nachher durch Isolirung dieser Säure selbst nachgewiesen, so dass hiernach kein Zweifel mehr darüber bestehen kann, dass in unserer neuen Verbindung wirklich die beiden Kohlenstoffatome der Oxalsäure nach, wie in dieser selbst, unter sich verbunden anzunehmen sind.

Barytsalz des Resorcinoxaleïns.

Zur weiteren Characterisirung der neuen Verbindung, namentlich in Betreff der in den eingetretenen Resorcinresten noch vorhandenen Hydroxylgruppen hoffte ich das Barytsalz verwerthen zu können. Da es sich aber sehr bald herausstellte, dass es nicht leicht gelingt, die Barytverbindung rein, namentlich frei von kohlensaurem Baryt, zu erhalten, so wendete ich bei der Darstellung ganz besondere Vorsichtsmassregeln an und zwar in folgender Weise:

Eine gewogene Menge Substanzen wurde in Alkohol gelöst und diese Lösung in eine starkwandige, mit einem doppelt durchbohrten Kork versehene Saugflasche gebracht; während die eine Durchbohrung mit einem einfachen Glasrohr montirt war, welches die Verbindung mit der Saugpumpe vermittelte, war in die andere Korköffnung ein Scheidetrichter eingesetzt, dessen obere Mündung mittelst einer gebogenen Röhre mit Kalilauge und Aetzkali enthaltenden Flaschen und Röhren in Verbindung gesetzt war.

Zuerst wurde nur die kohlensäurehaltige Luft aus dem ganzen Apparat ausgesaugt, dann der Hahn des Scheidetrichters geschlossen, die obere Verbindung des Trichters mit den Kaliflaschen momentan aufgehoben und so schnell wie möglich eine berechnete (und durch Titrirung bestimmte) Menge frisch bereiteten Barytwasser hineingebracht. Die obere Verbindung wurde sofort wie-

der hergestellt, der Hahn geöffnet und so gelangte das Barytwasser vor jeder Berührung mit kohlensäurehaltiger Luft möglichst bewahrt in die alkoholische Lösung der Substanz: Das Barytsalz fiel natürlich sofort in Form eines rothen Niederschlages aus.

Jetzt kam es noch darauf an, den Niederschlag unter Abschluss jeder Spur von Kohlensäure auf das Filter zu bringen und zur Trockne abzusaugen. Dazu traf ich folgende Einrichtung:

Der obere Rand eines gewöhnlichen Trichters wurde abgeschliffen und darauf eine runde geschliffene Platte aufgepasst, in deren Mitte in eine durchgebohrte runde Oeffnung eine gebogene Glasröhre eingeschliffen ist. Dieser Trichter wurde auf eine Saugflasche aufgesetzt und die gebogene Röhre, damit beim Durchsaugen von Luft diese frei von Kohlensäure in den Apparat gelangt, in Verbindung mit Kaliflaschen gebracht.

Beim Aufgiessen der den Niederschlag enthaltenden Flüssigkeit wird die Platte aufgehoben und dann rasch wieder aufgesetzt. Da die eingezogene Luft durch die Kaliflaschen passiren muss, so wird der Niederschlag so gut wie vollständig frei von Kohlensäure auf dem Trichter erhalten und kann dann ohne Gefahr bis zur Trockne abgesaugt werden. Der Niederschlag wurde mehrere Male mit Alcohol ausgewaschen, in welchem er völlig unlöslich ist und dann in luftleerem kohlensäurefreiem Raum getrocknet.

Leider war es auf keine Weise zu vermeiden, dass die Barytverbindung, trotz aller Vorsicht, beim Pulverisiren sowie beim Trocknen zur Analyse, kleine Spuren von Kohlensäure aufnahm, die ich zunächst in folgender Weise zu bestimmen suchte:

Die gewogene, zur Analyse bestimmte Substanz wurde in ein kleines Kölbchen gebracht und das 5—6fache Volumen Wasser hinzugesetzt, damit die Substanz darin

suspendirt, der Einwirkung der Schwefelsäure zugänglicher gemacht würde. Das Kölbchen wurde mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, welcher einerseits einen Scheidetrichter, anderseits eine rechtwinklig gebogene Gasleitungs-Röhre trug: Die letztere war mit einer mit Schwefelsäure getränkten Perlröhre verbunden, welche wieder in Verbindung mit einem vorher gewogenen Liebig'schen Kaliapparat stand.

In den Scheidetrichter brachte ich chemisch reine concentrirte Schwefelsäure, welche ich tropfenweise in das Kölbchen hineinfliessen liess; Letzteres befand sich auf einem Wasserbade und war somit fortwährend erhitzt.

Nach beendigter Operation wurde die obere Mündung des Scheidetrichters mit Kaliröhren in Verbindung gesetzt und dann Luft durch den Kaliapparat durchgezogen, damit im Kölbchen noch vorhandene Kohlensäure in dem Kaliapparat absorbirt wird.

Auf diese Weise gelang es mir, auch die kleinsten Spuren der aufgenommenen Kohlensäure zu bestimmen.

Der Rückstand im Kölbchen, der hauptsächlich aus schwefelsaurem Baryt und einer kleinen Menge unzersetzter organischer Substanz bestand, wurde auf ein Filter gebracht: die organische Substanz durch Auswaschen mit Alkohol ausgezogen und der zurückgebliebene schwefelsaure Baryt bestimmt.

In 0,5384 Grm. Substanz wurden so gefunden:

0,0212 Grm. CO_2 und

0,2869 Grm. $BaSO_4$.

Die gefundene Kohlensäure entspricht

0,0949 Grm. $BaCO_3$ und

0,065 Grm. Ba;

zieht man den ersteren von der angewandten Substanz

= 0,5384 Grm.

— 0,0949 Grm, ab,

so bleibt = 0,4435 Grm.

als das Gewicht des organischen Barytsalzes, in welchem, entsprechend dem Befund an $BaSO_4$, enthalten sind:

= 0,1687 Grm. Ba.
— 0,065

= 0,1037 Grm. Ba.
= 23,4% Ba.

Die Formel: $C_{20}H_{12}BaO_6$ verlangt 28,2% Ba; wenn man bedenkt, dass durch die Aufnahme von Kohlensäure eine entsprechende Menge von Oxaleïn abgeschieden wurde, aber nicht vollständig durch Alkohol ausgewaschen werden konnte: so findet das Minus an Ba leicht seine Erklärung.

Barytsalz des gebromten Oxaleïns.

Die Darstellung dieses Salzes geschah in derselben Weise, wie oben für die nichtbromirte Verbindung angegeben ist.

Das Salz ist ebenfalls in Alkohol ganz unlöslich, dagegen in Wasser löslich. Seine Farbe ist etwas dunkler als die jenes Barytsalzes und dieses besitzt auch eine viel stärkere Färbekraft. Auch bei dieser Verbindung war es nicht möglich, sie o h n e Kohlensäure-Aufnahme zur Untersuchung zu bringen:

Die Bestimmung der aufgenommenen Kohlensäure, wie des Barytgehaltes geschah in derselben Art und Weise, wie oben beschrieben; ausserdem wurden von dem Salz Brombestimmungen und Verbrennungen gemacht.

A n a l y s e n:

Angewandte Subst.	0,2722	Grm.
Diese entwickelte CO^2 =	0,0174	Grm.
entsprechend $BaCO^3$ =	0,0779	Grm.
= Ba =	0,0542	Grm.
Von der angewandt Subst.	0,2722	Grm.
also ab $BaCO^3$	0,0779	„
bleibt reine angewandte Suhstanz	0,1943	„
Gefund. $BaSO^4$	0,1244	Grm.
Ba =	0,0731	Grm.
ab Ba des ber.		
$BaCO^3$ =	0,0542	„
bleibt gef. Ba =	0,0189	„ = **9,72% Ba.**

Brombestimmung.

Angewandte Subst. 0,2128 Grm.
Gef. aufgen. CO^2 = 0,0136 Grm.
entsp. ber. $BaCO^3$ = 0,0609 „
„ „ Ba = 0,0423 „
ab berechn. $BaCO^3$ 0,0609 Grm.
bleibt reine angw. Subst. = 0,1519 Grm.
Gefundenes AgBr. = 0,1556 „
entspr. Br. = 0,0662 „ = **43,58% Br.**

C-Bestimmungen:

1) Angewandte Substanz = 0,3871 Grm.
Ber. aufgen. CO^2 = 0,0247
entspr. ber. aufgen. $BaCO^3$ = 0,1106
ab berechnete $BaCO^3$ 0,1106 Grm.
bleibt reine Substanz = 0,2765 „
Gefunden CO^2 = 0,2775 = 0,075 C.
ab ber. aufg. „ = 0,0247
wirkl. CO^2 = 0,2528 = 0,069 C. = **24,9% C.**

2) Angew. Substanz 0,2358 Grm.
ber. aufg. CO^2 = 0,0155 Grm.
entspr. ber. aufg. $BaCO^3$ = 0,0603 Grm.
ab berechn. aufgen. $BaCO^3$ = 0,0603 Grm.
bleibt reine Substanz = 0,1755 Grm.
Gefund. CO^2 = 0,1742 = 0,0479 C.
ab ber. „ = 0,0155
wirkliche „ = 0,1587 = 0,0433 C. = **24,67% C.**

Die Formel $C^{20}H^7Br^5O^6Ba$ verlangt:

C = 27,27%
Br = 45,45%
Ba = 15,5%

Bei den enormen Schwierigkeiten, welche sich der Reindarstellung der Substanz entgegenstellen, können diese Differenzen wohl kaum auffallen.

Verhalten des Oxaleïns gegen rauchende Salpetersäure.

Eine sehr heftige Reaction tritt beim Einwirken von rauchender Salpetersäure auf die Substanz ein. Es entwickeln sich fortwährend Kohlensäure und Stickoxyddämpfe, und beim Kochen löst sich die Substanz vollständig auf. Wird die Lösung jetzt in kaltes Wasser gegossen, so fällt ein prachtvoller hellrother Körper aus. Lässt man aber die Einwirkung der Salpetersäure nach dem Eintreten der Lösung noch längere Zeit fortdauern unter zeitweiliger Erneuerung der Säure und Erhitzen in einer Röhre auf dem Wasserbade, so bemerkt man, dass die rothe Lösung allmälig einen Niederschlag ausscheidet, der aber beim weitern Erhitzen immer blasser wird und endlich nach einem Zeitraum von 2 bis 3 Tagen in gelblich Weiss verwandelt wird.

Der so erhaltene Körper ist in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem leichter; ebenso verhält er sich gegen Alkohol; in Aether dagegen ist er fast unlöslich.

Die wässerige, wie die alkoholische Lösung ist hellgelb gefärkt: Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer und auf Zusatz von Kalilauge entsteht eine gelbe Färbung. Beim längern Stehen scheiden sich aus der letztern kleine Krystallnädelchen aus. Beim Eindampfen der verdünnten salpetersauern Lösung erhält man eine Krystallisation von sternförmig gruppirten farblosen Nadeln.

Die nähere Untersuchung dieser Producte muss noch vorbehalten werden.

Oxaleïnsulfonsäure.

Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf Oxaleïn unter Erhitzen auf dem Wasserbade einwirken, so löst sich dasselbe anfänglich mit einer smaragdgrünen Farbe auf, die beim Erhitzen aber nach und nach verschwindet und in eine rothe Färbung übergeht.

Beim Neutralisiren der mit Wasser verdünnten rothen Lösung mit Aetzbaryt entsteht zuerst ein hellgelber Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der bei Zusatz von mehr Aetzbaryt immer dunkler wird, in Chocoladefarbe und zuletzt in Dunkelbraun übergeht.

Nach dem Abscheiden des Ueberschusses von Baryt durch Einleiten von Kohlensäure beim Kochen wird der Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht, wodurch er fast ganz farblos wird. Das klare braun-roth gefärbte Filtrat fluorescirt sehr stark, reagirt vollkommen neutral und scheidet nach gehörigem Einengen beim Erkalten ein braunrothes Pulver ab, das in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erkalten der concentrirten Lösung wieder in Pulverform ausfällt.

Versetzt man die wässerige Lösung dieses Barytsalzes mit essigsaurem Blei, so fällt sofort ein dicker rother Niederschlag des Bleisalzes, welches in Wasser selbst in kochendem fast unlöslich ist, aus.

Durch Zerreiben des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffwasser, wie auch durch Zersetzen des Barytsalzes mit der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure

wurde die Säure im freien Zustande abgeschieden: Dieselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet eine schön bläulich opalisirende Lösung: Beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterlässt die wässerige Lösung einen dicken braunen Syrup, aus dem auch nach längerem Stehen keine Krystalle erhalten werden.

Nach den Analysen des Barytsalzes kommt der Oxaleïnsulfonsäure die Formel: $C^{20}H^{11}O^{6}(SO^{3}H)^{3}$ zu: Sie ist mithin eine Trisulfonsäure und zwar eine fünfatomige Säure, insofern bei der Bildung ihrer neutralen Salze auch noch zwei in den Resorcinresten enthaltene Hydroxylgruppen zur Geltung kommen.

Das oben beschriebene Barytsalz erscheint nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Exsiccator wasserfrei und ist zusammengesetzt nach der Formel:

$$C^{20}H^{9}O^{3} . (SO^{3})^{3} . Ba^{2,5}.$$

Berechnet	Gefunden
Ba = 36,97%	37,45% — 37,25%

Die eingehendere Untersuchung dieser interessanten Säure, sowie ihrer Derivate lässt Herr Professor Claus im hiesigen Laboratorium fortsetzen: Soweit aber dürften meine, freilich noch sehr lückenhaften Angaben vorläufig genügen, dass sie eine wesentliche Stütze für die Auffassung des, beim Erhitzen von Oxalsäure und Resorcin entstehenden, Productes als Triresorcin-Oxaleïn von der Formel $C^{20}H^{14}O^{6}$ bilden.

Die Untersuchungen, deren Resultate ich hiermit zur Veröffentlichung zu bringen die Ehre habe, wurden auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Claus im chemischen Laboratorium der hiesigen Universität ausgeführt: Und zum Schluss meiner Mittheilung erfülle ich gern die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die mir stets mit Rath und That gewährte Unterstützung auszusprechen.

Freiburg i. B., August 1880.